

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁷
D01F 6/70

(11) 공개번호 특2001-0005854
(43) 공개일자 2001년01월 15일

(21) 출원번호	10-1999-7008930		
(22) 출원일자	1999년09월30일		
번역문제출일자	1999년09월30일		
(86) 국제출원번호	(87) 국제공개번호	WO 1999/39030	
(86) 국제출원출원일자	1998년01월30일	(87) 국제공개일자	1999년08월05일
(81) 지정국	EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 스웨덴 핀란드		
	국내특허 : 브라질 캐나다 중국 일본 대한민국 멕시코 터키 미국 베트남 러시아 인도네시아		
(71) 출원인	닛신보세키 가부시키 가이샤 모치즈키 아키히로		
	일본 도쿄도 죠오쿠니촌바시 닌교쵸2쵸메31반 11고		
(72) 발명자	쓰쓰미노부히사		
	일본도쿠시마켄도쿠시마시가와우치초나카지마635		
	다무라겐지		
	일본도쿠시마켄도쿠시마시가와우치초나카지마635		
	요시모토미쓰히코		
	일본도쿠시마켄도쿠시마시가와우치초나카지마635		
(74) 대리인	이병호		

심사청구 : 없음

(54) 폴리우레탄 탄성체 및 탄성사의 제조 방법

요약

본 발명은, 분자량 600 이상의 제1 종합체 디올, 분자량 600 이상의 제2 종합체 디올, 분자량 500 이하의 제1 저분자량 디올, 제2 저분자량 디올, 제1 디이소시아네이트 및 제2 디이소시아네이트를 주원료로 하며, 원료 중에서의 제1 디이소시아네이트 및 제2 디이소시아네이트의 합계량이 제1 종합체 디올, 제2 종합체 디올, 제1 저분자량 디올 및 제2 저분자량 디올의 합계 몰량에 대하여 0.95 내지 1.25배의 몰량인 폴리우레탄 탄성사의 제조 방법으로서, 제1 종합체 디올, 제1 저분자량 디올 및 제1 디이소시아네이트를 반응시켜 수득한 수산기 말단 예비종합체를 제2 종합체 디올, 제2 저분자량 디올 및 제2 디이소시아네이트를 반응시켜 수득한 이소시아네이트 말단 예비종합체와 연속적으로 반응시킴에 의해 수득한 유동 상태의 폴리우레탄 종합체를 연속적으로 노즐에서 압출하는 것을 특징으로 하는 폴리우레탄 탄성체 또는 탄성사의 제조 방법에 관한 것이다.

색인어

폴리우레탄 탄성체, 폴리우레탄 탄성사

영세서

기술분야

본 발명은 반응 방출법(反應 紡出法: reaction-spinning method)에 의한 폴리우레탄 탄성체, 특히 탄성사의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

종합체 디올, 디이소시아네이트 및 저분자량 디올로 제조한 열가소성 폴리우레탄 팔린을 사용하여 압출 성형법에 의해 폴리우레탄 탄성체를 제조하는 것은 공지된 사실이다. 그러나, 이 방법은 압출 성형시에 종합체 중 일부의 결합이 분해되어, 고온 대기에서 신장 후의 잔류 왜곡 등의 열적 성질을 만족할 수 있는 폴리우레탄 탄성체, 특히 열적 성질이 양호한 폴리우레탄 탄성사를 얻을 수는 없다.

한편, 용융 방출법에 의한 폴리우레탄 탄성사의 열적 성질을 향상시킬 목적으로 종합체 디올, 디이소시아네이트 및 저분자량 디올을 원-쇼트법(one-shot process)에 의해 종합하고, 이 종합체로부터 직접 방출하는 방법 또는 이소시아네이트 말단 예비종합체와 저분자량 디올을 반응시켜, 이 반응체로부터 직접 방출하는 방법 등의 반응 방출법 등도 공지되어 있다. 이러한 반응 방출법에 의해 수득한 탄성체는, 중

합체의 열적 이력이 적기 때문에, 팔릿을 사용한 용융 방출법에 의한 탄성체보다도 열적 성질의 향상이 인정된다. 즉, 팔릿을 사용한 용융 방사 방법에서는 합성 후 팔릿 중에 잔존하는 이소시아네이트가 공기중의 수분과 반응하여 우레아기를 생성하거나, 알로파네이트 또는 뷰렛 반응에 의한 3차원 결합을 생성한다. 우레아기 및 3차원 결합은 종합체의 열적 성질을 향상시키지만, 압출 성형시에 분해된다. 한편, 반응 방출법에 의해 얻어진 탄성체는, 우레아기 및 3차원 결합이 그대로 종합체 중에 남아 양호한 열적 성질을 유지할 수 있다. 그러나, 반응 방출법 그 자체가 종합체 합성 도중의 미완성이 고 불안정한 종합체를 방출하기 쉬운 것이므로, 일반적으로 가방성(加筋性)이 떨어진다. 또한 점도, 용적비가 크게 다른 반응 성분을 혼합하면서 반응시키므로, 혼합 불량에 의해 많은 이상 반응물을 생성시키기 쉬우며, 소량 성분을 정밀하게 계량하는 것이 곤란하기 때문에, 방출 안정성이 떨어질 뿐만 아니라, 균질한 폴리우레탄 탄성사, 특히 균질한 성세 데니어의 폴리우레탄 탄성사를 얻기는 곤란하다.

반응 방출법에 의한 폴리우레탄 탄성체의 열적 성질을 더 한층 향상시키기 위해서는, 종합체 디올 및 저분자량 디올에 대한 디이소시아네이트의 몰비를 높게 하는 것이 일반적으로 유효하다. 그러나, 디이소시아네이트의 몰비를 높게 했을 경우, 방출시에 폴리우레탄 종합체의 분자량이 충분히 커지지 않아 가방성이 저하되기 때문에, 본 발명의 발명자들은 이소시아네이트 말단 예비종합체와 저분자량 디올로부터 폴리우레탄 탄성사를 수득하기 위한 반응 방출법의 실시에 있어서, 디이소시아네이트 이랑체 또는 미분말 실리카 등의 특수 첨가물을 첨가하여 가방성을 향상시키는 방법을 제창하였다(일본 특허 공보 제63-53287호 및 제63-53288호). 그러나, 이 방법으로도 이러한 첨가물의 균일한 분산성에 어려움이 있어, 공정이 복잡해짐과 동시에 반응시 혼합 조건의 선택이 어렵다는 등의 문제가 남겨져 있었다.

또한, 수산기 말단의 예비종합체와 이소시아네이트 말단의 예비종합체의 정도차를 적게 하여 혼합 상태를 좋게 하기 위하여 미리 종합체 디올 및 이 종합체 디올의 1 내지 3배 몰량의 저분자량 디올을 혼합한 혼합물과 이소시아네이트를 반응시켜 수산기 말단의 예비종합체와 이소시아네이트 말단의 예비종합체를 제조한 후 양자를 반응시켜 팔릿 등의 탄성 종합체를 얻는 방법도 공지되어 있다(일본 특허 공보 제43-639호). 그러나, 이 방법에서 얻어진 탄성 종합체는 그것을 용융하여 방사하기 위한 용융 방사용 탄성 종합체이며, 폴리올 등의 원료를 연속적으로 반응시켜 방사하는 것은 개시되어 있지 않다.

발명의 상세한 설명

본 발명은, 상술한 종래 기술의 단점을 해소하여, 열적 성질이 우수한 폴리우레탄 탄성체, 특히 탄성사를 반응 방출법으로 안정하게 제조하는 방법을 제공하는 것을 목적으로 하여 이루어졌다.

즉, 본 발명은 분자량 600 이상의 제1 종합체 디올과, 이러한 제1 종합체 디올과 동일하거나 상이할 수 있는 분자량 600 이상의 제2 종합체 디올과, 분자량 500 이하의 제1 저분자량 디올과, 이러한 제1 저분자량 디올과 동일하거나 상이할 수 있는 제2 저분자량 디올과, 제1 디이소시아네이트와, 이러한 제1 디이소시아네이트와 동일하거나 상이할 수 있는 제2 디이소시아네이트를 주원료로 하며, 원료 중에서의 제1 디이소시아네이트 및 제2 디이소시아네이트의 합계 몰량이 제1 종합체 디올, 제2 종합체 디올, 제1 저분자량 디올 및 제2 저분자량 디올의 합계 몰량에 대하여 0.95 내지 1.25배의 몰량인 폴리우레탄 탄성사의 제조 방법으로서, 제1 종합체 디올, 제1 저분자량 디올 및 제1 디이소시아네이트를 반응시켜 수득한 수산기 말단 예비종합체를 제2 종합체 디올, 제2 저분자량 디올 및 제2 디이소시아네이트를 반응시켜 수득한 이소시아네이트 말단 예비종합체와 연속적으로 반응시켜 수득한 유동 상태의 폴리우레탄 종합체를 연속적으로 노출에서 압출하는 것을 특징으로 한다.

이 제조 방법에서는, 상기 제2 저분자량 디올을 제2 종합체 디올의 몰량에 대하여 1.0배 미만의 몰량으로 하는 것이 바람직하다.

또한, 본 발명은 분자량 600 이상의 제1 종합체 디올과, 이러한 제1 종합체 디올과 동일하거나 상이할 수 있는 분자량 600 이상의 제2 종합체 디올과, 분자량 500 이하의 제1 저분자량 디올과, 이러한 제1 저분자량 디올과 동일하거나 상이할 수 있는 제2 저분자량 디올과, 제1 디이소시아네이트와, 이러한 제1 디이소시아네이트와 동일하거나 상이할 수 있는 제2 디이소시아네이트를 주 원료로 하며, 원료 중에서의 제1 디이소시아네이트 및 제2 디이소시아네이트의 합계 몰량이 제1 종합체 디올, 제2 종합체 디올, 제1 저분자량 디올 및 제2 저분자량 디올의 합계 몰량에 대하여 0.95 내지 1.25배의 몰량이며, 상기 제2 저분자량 디올의 몰량이 제2 종합체 디올에 대하여 1.0배 미만의 몰량인 폴리우레탄 탄성체의 제조 방법으로서, 제1 종합체 디올, 제1 저분자량 디올 및 제1 디이소시아네이트를 반응시켜 수득한 수산기 말단 예비종합체를 제2 종합체 디올, 제2 저분자량 디올 및 제2 디이소시아네이트를 반응시켜 수득한 이소시아네이트 말단 예비종합체와 연속적으로 반응시켜 수득한 유동 상태의 폴리우레탄 종합체를 연속적으로 노출에서 압출하는 것을 특징으로 한다.

또한, 본 발명은 분자량 600 이상의 제1 종합체 디올과, 이러한 제1 종합체 디올과 동일하거나 상이할 수 있는 분자량 600 이상의 제2 종합체 디올과, 분자량 500 이하의 저분자량 디올과, 제1 디이소시아네이트와, 이러한 제1 디이소시아네이트와 동일하거나 상이할 수 있는 제2 디이소시아네이트를 주 원료로 하며, 원료 중에서의 제1 디이소시아네이트 및 제2 디이소시아네이트의 합계 몰량이 제1 종합체 디올, 제2 종합체 디올 및 저분자량 디올의 합계 몰량에 대하여 0.95 내지 1.25배의 몰량인 폴리우레탄 탄성사의 제조 방법으로서, 제1 종합체 디올, 저분자량 디올 및 제1 디이소시아네이트를 반응시켜 수득한 수산기 말단 예비종합체를 제2 종합체 디올 및 제2 디이소시아네이트를 반응시켜 수득한 이소시아네이트 말단 예비종합체와 연속적으로 반응시켜 수득한 유동 상태의 폴리우레탄 종합체를 연속적으로 노출에서 압출하는 것을 특징으로 한다.

또한, 본 발명은 분자량 600 이상의 제1 종합체 디올과, 이러한 제1 종합체 디올과 동일하거나 상이할 수 있는 분자량 600 이상의 제2 종합체 디올과, 분자량 500 이하의 저분자량 디올과, 제1 디이소시아네이트와, 상기 제1 디이소시아네이트와 동일하거나 상이할 수 있는 제2 디이소시아네이트를 주 원료로 하며, 원료 중에서의 제1 디이소시아네이트 및 제2 디이소시아네이트의 합계 몰량이 제1 종합체 디올, 제2 종합체 디올 및 저분자량 디올의 합계 몰량에 대하여 0.95 내지 1.25배의 몰량인 폴리우레탄 탄성체의 제조 방법으로서, 제1 종합체 디올, 저분자량 디올 및 제1 디이소시아네이트를 반응시켜 수득한 수산기

말단 예비중합체를 제2 중합체 디올 및 제2 디이소시아네이트를 반응시켜 수득한 이소시아네이트 말단 예비중합체와 연속적으로 반응시켜 수득한 유동 상태의 폴리우레탄 중합체를 연속적으로 노즐에서 압출하는 것을 특징으로 한다.

또, 본 명세서에서는 특히 명시하지 않는 한 「중합체 디올」은 분자량이 600 이상인 중합체 디올이며, 「저분자량 디올」은 분자량이 500 이하인 디올을 의미한다.

상기 본 발명의 제조 방법에서는, 상기 수산기 말단 예비중합체가 제1 중합체 디올 및 제2 중합체 디올의 총 양에 대하여 60 몰% 내지 10 몰%의 제1 중합체 디올과 이 제1 중합체 디올에 대하여 1.3 내지 2.5배 몰량의 제1 디이소시아네이트와, 제1 중합체 디올에 대하여 2배이상 몰량의 제1 저분자량 디올을 반응시켜 얻어지며, 상기 이소시아네이트 말단 예비중합체가 제1 중합체 디올 및 제2 중합체 디올의 총 양에 대하여 90 몰% 내지 10 몰%의 제2 중합체 디올과, 이 제2 중합체 디올에 대하여 2배 이상 몰량의 제2 디이소시아네이트를 반응시켜 수득한 것이 바람직하다.

또한, 본 발명의 제조 방법에서는, 상기 수산기 말단 예비중합체가 제1 중합체 디올과 제1 디이소시아네이트를 반응시켜 제1 전구 물질을 수득한 후, 이 전구 물질과 저분자량 디올을 반응시켜 수득한 것이 바람직하다. 또한, 이소시아네이트 말단 예비중합체를 제조하기 위해서 제2 중합체 디올과 제2 디이소시아네이트와 제2 저분자량 디올을 사용하는 경우에는, 상기 수산기 말단 예비중합체가 제1 중합체 디올과 제1 디이소시아네이트를 반응시켜 제1 전구 물질을 수득한 후, 이 제1 전구 물질과 제1 저분자량 디올을 반응시킴에 의해 수득되며, 상기 이소시아네이트 말단 예비중합체가 제2 중합체 디올과 제2 이소시아네이트를 반응시켜 제2 전구 물질을 수득한 후, 이 제2 전구 물질과 제2 중합체 디올에 대하여 1.0배 미만의 몰량의 제2 저분자량 디올을 반응시킴에 의해 수득되는 것이 바람직하다.

또한, 본 발명의 제조 방법에서는, 상기 제1 중합체 디올 및 제2 중합체 디올이 각각 폴리에테르 디올 및 폴리에스테르 디올로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것이 바람직하다. 또한, 본 발명의 제조 방법에서는, 제1 중합체 디올이 폴리에테르 디올이며, 제2 중합체 디올이 폴리에스테르 디올인 것이 바람직하다.

또한, 본 발명은 상기 방법에 의해 제조되는 폴리우레탄 탄성체 및 탄성사를 제공하는 것이다.

이하 본 발명을 상세히 설명한다.

종합계에서 폴리우레탄 탄성체 또는 탄성사(이하 「탄성체 등」이라고 하는 수가 있다)를 직접 방출함에 있어서 가장 중요한 점은, 반응 성분 각각의 반응성을 고려한 후, 이상적인 혼합 상태를 실현하는 데에 있다. 특히 탄성사에 있어서, 종합체 디올, 디이소시아네이트 및 저분자량 디올에서 생성된 폴리우레탄을 종합계에서 직접 방출함에 있어서, 원-쇼트법, 이소시아네이트 말단 예비중합체와 저분자량 디올을 반응시키는 종래의 예비중합체법(이하, 단순히 「종래의 예비중합체법」이라 하는 수가 있다), 및 미분밀 실리카 등의 첨가물을 병용하는 방법 중 어느 것을 사용하여도 이미 기술한 바와 같이 각 반응 성분의 정도 및 용적비의 측면에서 충분한 혼합 효과는 기대할 수 없어, 불균일한 혼합 형태에서 저분자량 디올과 디이소시아네이트가 반응할 기회가 많기 때문에, 이상 반응물을 생성하기 쉬우며, 소량 성분을 정밀하게 계량하기가 곤란하여 결과적으로 방출 안정성이 떨어진다는 문제는 본질적으로 해결되어 있지 않다. 또한, 탄성체 및 탄성사에 있어서, 각 반응 성분의 정도 및 용적비의 측면에 덧붙여 이상 반응물이 적은 이상적인 혼합 상태를 실현하는 것이 요망되고 있다.

본 발명의 발명자들은, 상기 문제를 해결하기 위해서 예의 연구를 거듭한 결과, 거의 같은 용적의 비교적 정도가 가까운 2개의 상이한 예비중합체를 연속적으로 반응시켜 수득한 유동 상태의 폴리우레탄 중합체를, 직접 노즐에서 연속적으로 압출함으로써, 그리고 2개의 상이한 예비중합체의 이상적인 배합 조건을 발견함으로써, 반응의 균일성을 증가시켜 특수한 첨가물 없이도 열적 안정성이 우수한 폴리우레탄 탄성체 및 탄성사를 안정하게 방출하는 데 성공하여, 본 발명을 완성하였다.

상기 2개의 상이한 예비중합체 중의 하나는, 제1 중합체 디올, 제1 저분자량 디올 및 제1 디이소시아네이트를 반응시켜 수득한 수산기 말단 예비중합체이다. 다른 하나는, 제2 중합체 디올과 제2 저분자량 디올 및 제2 디이소시아네이트를 반응시켜 수득한 이소시아네이트 말단 예비중합체이다. 여기에서 제1 중합체 디올과 제2 중합체 디올은 동일하거나 상이할 수 있다. 또한 제1 저분자량 디올과 제2 저분자량 디올은 동일하거나 상이할 수 있다. 또한, 제1 디이소시아네이트와 제2 이소시아네이트는 동일하거나 상이할 수 있다.

본 발명의 제조 방법에서는, 제1 디이소시아네이트 및 제2 디이소시아네이트의 합계 몰량이 제1 중합체 디올, 제2 중합체 디올, 제1 저분자량 디올 및 제2 저분자량 디올의 합계 몰량에 대하여 0.95 내지 1.25배의 몰량이며, 바람직하게는 1.03 내지 1.15배의 몰량이다.

제1 디이소시아네이트 및 제2 디이소시아네이트의 합계 몰량 대 제1 중합체 디올, 제2 중합체 디올, 제1 저분자량 디올 및 제2 저분자량 디올의 합계 몰량의 비가 상기 요건을 만족하면, 폴리우레탄 탄성체 등에서의 종합체 디올, 디이소시아네이트 및 저분자량 디올과의 양비는, 이들 성분 각각의 분자량 및 용적으로 하는 탄성체 성능 등에 따라 여려가지로 변경할 수 있다. 또한, 수산기 말단 예비중합체를 얻기 위한 원료 성분의 양비로서는, 제1 중합체 디올이 제1 및 제2 중합체 디올 총 양을 기준으로 하여 바람직하게는 60 몰% 내지 10 몰%, 특히 바람직하게는, 50 몰% 내지 15 몰%이며, 제1 디이소시아네이트가 제1 중합체 디올에 대하여 바람직하게는 1.3 내지 2.5배의 몰량, 특히 바람직하게는 1.8 내지 2.1배의 몰량이며, 제1 저분자량 디올이 제1 중합체 디올에 대하여 바람직하게는 2배 이상의 몰량, 특히 바람직하게는 4배 이상의 몰량이 예시된다. 다른 한편, 이소시아네이트 말단 예비중합체를 얻기 위한 원료 성분의 양비로서는, 제2 중합체 디올이 제1 및 제2 중합체 디올의 총 양에 대하여 바람직하게는 90 몰% 내지 40 몰%, 특히 바람직하게는 85 몰% 내지 50 몰%이며, 제2 디이소시아네이트가 제2 중합체 디올에 대하여 바람직하게는 2배 이상의 몰량, 특히 바람직하게는 3배 이상의 몰량이며, 제2 저분자량 디올이 제2 중합체 디올에 대하여 바람직하게는 1.0배 미만의 몰량, 특히 바람직하게는 0.5배 이하의 몰량이 예시된다.

또한, 수산기 말단 예비중합체에 사용되는 제1 중합체 디올의 양이 총 양의 60 몰% 이상인 경우는, 수산

기 말단 예비중합체의 정도가 대체로 10,000 센티포이즈(온도 70°C, 이하 정도는 특별히 언급하지 않는 한 70°C에서의 값이다) 이상으로 높아지는 한편, 이소시아네이트 말단 예비중합체의 정도가 대체로 80 센티포이즈 이하로 낮아지며, 수산기 말단 예비중합체에 사용되는 제1 중합체 디올의 양이 총 양의 10 몰% 이하인 경우는, 수산기 말단 예비중합체의 정도가 대체로 500센티포이즈 이하로 낮아지는 한편, 이소시아네이트 말단 예비중합체의 정도가 대체로 5,000 센티포이즈 이상으로 높아짐으로써, 어떠한 경우도 수산기 말단 예비중합체 및 이소시아네이트 말단 예비중합체의 2개의 상이한 예비중합체의 혼합 상태에 그다지 좋은 영향을 주지 않는다.

또한, 이소시아네이트 말단 예비중합체에 사용하는 제2 저분자량 디올이 제2 중합체 디올에 대하여 1.0 배 이상의 몰량이면, 이소시아네이트 말단 예비중합체의 정도가 대체로 20,000 센티포이즈 이상이 되어, 수산기 말단 예비중합체의 정도와의 차가 커지기 쉽기 때문에, 2개의 상이한 예비중합체의 혼합 상태에 그다지 좋은 영향을 주지 않는다. 따라서, 제2 저분자량 디올의 양은, 제2 중합체 디올에 대하여 1.0배 미만의 몰량인 것이 바람직하다. 또한, 방사 안정성을 특히 중시하는 경우는, 제2 저분자량 디올은, 보다 바람직하게는 제2 중합체 디올에 대하여 0.5배 이하의 몰량이며, 나아가 제2 저분자량 디올을 배합하지 않는다는 선택도 가능하다.

한편, 2개의 상이한 예비중합체에 대한 디이소시아네이트의 배합 비율도, 수산기 말단 예비중합체 합성 시 이상 반응물의 생성 또는 수산기 말단 예비중합체의 정도에 크게 영향을 준다. 수산기 말단 예비중합체에서 사용하는 제1 디이소시아네이트의 양이, 수산기 말단 예비중합체에서 사용하는 제1 중합체 디올의 2.5배 보다 많은 몰량인 경우는, 수산기 말단 예비중합체 중에 제1 저분자량 디올과 제1 디이소시아네이트가 반응함으로써 이상 반응물이 생성되기 때문에, 방출 안정성이 저하되는 경향이 있다. 한편, 수산기 말단 예비중합체에서 사용하는 제1 디이소시아네이트의 양이, 수산기 말단 예비중합체에서 사용하는 제1 중합체 디올의 1.3 몰배 미만의 몰량인 경우는, 수산기 말단 예비중합체의 정도가 70°C에서 10,000 센티포이즈 이상으로 높아지고, 그 결과 이소시아네이트 말단 예비중합체와 수산기 말단 예비중합체의 혼합 상태가 악화되어 방출 안정성에 좋은 영향을 주지 않는다.

수산기 말단 예비중합체 및 이소시아네이트 말단 예비중합체는, 소정의 반응 온도, 반응 시간 등의 조건 하에 각종 원료 성분을 혼합, 교반함으로써 얻을 수 있다. 구체적으로는 중합체 디올, 디이소시아네이트 및 저분자량 디올을 서로 원-쇼트로 반응시킬 수도 있으며, 더욱 효과적인 방법으로서는, 중합체 디올과 디이소시아네이트를 반응시켜 우선 이소시아네이트 말단을 갖는 예비 중합체를 함유한 전구 물질을 얻고, 이렇게 얻어진 전구 물질에 대하여 저분자량 디올을 반응시켜 수산기 말단 예비중합체 또는 이소시아네이트 말단 예비중합체를 형성시키는 단계적 반응법(stepwise reaction process)을 들 수가 있다.

이 단계적 방법은, 예를 들면 수산기 말단 예비중합체의 경우, 제1 및 제2 중합체 디올 총 양에 대하여 60 몰% 내지 10 몰%의 제1 중합체 디올과, 이 중합체 디올에 대하여 1.3 내지 2.5배 몰량의 제1 디이소시아네이트를 반응시켜 제1 전구 물질을 얻은 후, 이 제1 전구 물질을 제1 중합체 디올에 대하여 2배 이상 몰량의 제1 저분자량 디올과 반응시킴으로써 수행된다. 또한, 이소시아네이트 말단 예비중합체의 경우, 예를 들어 이 방법은 제1 및 제2 중합체 디올 총 양에 대하여 90 몰% 내지 40 몰% 양의 제2 중합체 디올과, 제2 중합체 디올에 대하여 2배 이상 몰량의 제2 디이소시아네이트를 반응시켜 제2 전구 물질을 얻은 후, 이 제2 전구 물질과, 제2 중합체 디올에 대하여 1.0배 미만 몰량의 제2 저분자량 디올을 반응시킴으로써 수행된다.

또한, 이소시아네이트 말단 예비중합체는, 제2 중합체 디올에 대하여 2배 이상 몰량의 제2 디이소시아네이트를, 중합체 디올에 대하여 1.3 내지 2.5배, 특히 바람직하게는 1.8 내지 2.1배 몰량의 제2 디이소시아네이트와, 나머지인 제2 디이소시아네이트의 2개로 나누어 2 단계로 반응시켜 얻을 수도 있다. 구체적으로는 제1 및 제2 중합체 디올 총 양에 대하여 90 몰% 내지 40 몰%의 제2 중합체 디올과, 이 중합체 디올에 대하여 우선 먼저 1.3 내지 2.5배, 특히 바람직하게는 1.8 내지 2.1 배 몰량의 제2 디이소시아네이트를 반응시켜, 제3의 전구 물질을 얻은 후, 이 제3의 전구 물질을 제2 중합체 디올에 대하여 1.0배 미만 몰량의 제2 저분자량 디올을 반응시켜 제4의 전구 물질을 얻는다. 그 후, 이 제4의 전구 물질을 제2 디이소시아네이트의 잔량과 반응시켜 이소시아네이트 말단 예비 중합체를 수득하는 단계적 반응법에 의해서도 얻을 수 있다.

수산기 말단 예비중합체를 단계적 방법에 의해 얻는 경우, 수산기 말단 예비중합체의 제1 단계 반응에서 사용하는 제1 디이소시아네이트의 양이, 제1 중합체 디올의 2.5배보다 많은 몰량인 경우에는 수산기 말단 예비중합체 중에 D(ID)- 분자($m \geq 2$) 등의 이상 반응물이 다량으로 혼재되기 쉽다(약호 D는 저분자량 디올을, I는 디이소시아네이트를 각각 나타낸다. 이하, 같은). 한편, 제1 디이소시아네이트의 양이 제1 중합체 디올의 양 보다 1.3배 미만의 몰량인 경우, 이소시아네이트 말단 예비중합체 중에 디이소시아네이트 단량체가 다량으로 함유되어 잔존되는 결과, 수산기 말단 예비중합체와 이소시아네이트 말단 예비중합체와의 반응시에, I(0I)- 분자($n \geq 2$) 등의 이상 반응물을 생성하기 쉽게 된다. 즉, 제1 디이소시아네이트의 양이, 제1 중합체 디올의 2.5배보다 많은 몰량인 경우 및 제1 중합체 디올의 1.3배 미만의 몰량의 경우의 어느쪽의 경우도, 방출 안정성에 좋은 영향을 주지 않는다.

수산기 말단 예비중합체를 제조할 때의 반응 온도 및 반응 시간 등의 조건은, 원료 성분의 종류 등에 따라 조정할 수 있다. 예를 들면, 제1 중합체 디올, 제1 디이소시아네이트 및 제1 저분자량 디올을 원-쇼트 방법으로 반응시키는 경우라면, 반응 온도로서 바람직하게는 60 내지 130°C, 특히 바람직하게는 80 내지 120°C이며, 또한 반응 시간으로서 바람직하게는 30 내지 100분, 특히 바람직하게는 50 내지 70분이다. 또한, 단계적 방법에 의해 반응시키는 경우에는 제1 중합체 디올과 제1 디이소시아네이트와의 반응의 반응 온도로서 바람직하게는 60 내지 130°C, 특히 바람직하게는 80 내지 120°C이며, 반응 시간으로서 바람직하게는 30 내지 100분, 특히 바람직하게는 50 내지 70분이다. 얻어진 제1 전구 물질과 저분자량 디올과의 반응 온도는 바람직하게는, 60 내지 130°C이며, 특히 바람직하게는 80 내지 100°C이다.

또한, 이소시아네이트 말단 예비중합체의 경우, 제2 중합체 디올을 예를 들면 제2 중합체 디올에 대하여 제2 디이소시아네이트를 2배 몰량이상 반응시켜 제2 전구 물질로 만들 수가 있는데, 이 전구 물질과 반응시키는 제2 저분자량 디올이 소량인 경우, 구체적으로는 제2 중합체 디올에 대하여 1.0배 미만의 몰량

정도이면, 상기와 같은 이상 반응물이 생성되기 어렵기 때문에 문제가 없다.

이소시아네이트 말단 예비중합체를 제조할 때의 반응 온도 및 반응 시간 등의 조건은, 원료 성분의 종류 등에 따라 조정할 수 있다. 예를 들면, 제2 중합체 디올, 제2 디이소시아네이트 및 제2 저분자량 디올을 원-쇼트 방법으로 반응시키는 경우라면, 반응 온도로서 바람직하게는 60 내지 130°C, 특히 바람직하게는 80 내지 120°C이며, 반응 시간으로서 바람직하게는 30 내지 100분, 특히 바람직하게는 50 내지 70분이다. 또한, 단계적 방법에 의해 반응시키는 경우에는, 제2 중합체 디올과 제2 디이소시아네이트와의 반응의 반응 온도로서 바람직하게는 60 내지 130°C, 특히 바람직하게는 80 내지 120°C, 또한 반응 시간으로서 바람직하게는 30 내지 100분, 특히 바람직하게는 50 내지 70분이다. 또한 저분자량 디올을 수득된 제2 전구울질과 추가로 반응시키는 경우에는, 수득된 제2 전구울질과 저분자량 디올과의 반응 온도로서 바람직하게는, 60 내지 130°C이고, 특히 바람직하게는 80 내지 100°C이다. 또한, 교반 등의 조건은 적절하게 결정할 수 있다.

또한, 수산기 말단 예비중합체 및 이소시아네이트 말단 예비중합체의 정도는, 사용하는 원료의 종류, 배합 비율 및 반응 온도 등에 따라 다르며, 사용하는 원료의 종류 및 배합 비율은 목적으로 하는 폴리우레탄 탄성체의 특성에 의해서 결정되는 것이지만, 본 발명에 있어서는, 2개의 상이한 예비중합체의 정도가 서로 비교적 근사해지도록, 각 구성 성분의 양비를 조정한다. 2개의 상이한 예비중합체의 정도비는, 바람직하게는 10배 이하, 더욱 바람직하게는 5배 이하, 특히 바람직하게는 4배 이하이며, 용적비에 대해서도 거의 동일하다.

그리고, 상기 설명한 2개의 상이한 예비중합체를, 일정한 반응 시간동안 반응 생성물을 연속적으로 혼합교반하면서 출구에 내보내는 메카니즘을 갖는 반응기에, 일정 비율로 보내 폴리우레탄 중합체를 형성시키고, 얻어진 폴리우레탄 중합체가 유동 상태를 보이고 있는 동안에 노즐에서 연속적으로 압출한 후, 냉각하여 권취함으로써, 폴리우레탄 탄성체를 얻는다. 또한, 상기 노즐의 형상에 의해 썸유형, 테이프형, 코드형 및 튜브형 등의, 각종 형상의 탄성체가 얻어져 썸유형, 즉 폴리우레탄 탄성사를 제조할 때 본 발명의 제조 방법은 특히 유용하다.

본 발명의 제조 방법에서 이용되는 분자량 600 이상의 중합체 디올로서는 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 부틸렌 글리콜, 헥산디올, 네오펜릴 글리콜 및 3-메틸-1,5-펜탄디올 등의 2가 알코올과 아디프산 및 세바크산 등의 디카복실레이트의 축합물; 폴리카프롤اكت론 같은 폴리에스테르 글리콜; 및 에틸렌 디옥사이드, 프로필렌 옥사이드 및 테트라하이드로푸란 등의 폐환 축합에 의해 수득한 폴리에테르 글리콜 등이 바람직하게 예시된다. 중합체 디올은, 단독으로 또는 2개 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

또한, 이 중합체 디올의 분자량이 600 보다 작으면, 얻어진 탄성체의 신도가 너무 낮아지기 때문에 바람직하지 않으며, 반대로 이 중합체 디올의 분자량이 너무 높는 경우는, 탄성 회복성이 저하되는데, 이것은 다른 요인과의 교학이 커서 바람직한 상한이 어느 정도인지 일률적으로 결정하기는 어렵다. 저분자량 디올 및 디이소시아네이트의 종류 및 사용량 등에 따라서 다르지만, 일반으로 말해 바람직한 분자량의 범위는, 분자량 600 내지 3000의 범위가 적당한 경우가 많다.

중합체 디올의 종류는 용도에 따라서 및 요구되는 물리적 성질에 따라서 적절하게 선택할 수 있다. 예를 들면, 제1 중합체 디올 및 제2 중합체 디올이 폴리에스테르 디올인 경우, 수득한 폴리우레탄 탄성체 또는 탄성사는 내마모성, 내유성 및 인열 강도 등이 우수하다. 또한, 제1 중합체 디올 및 제2 중합체 디올이 모두 폴리에테르 디올인 경우, 수득한 폴리우레탄 탄성체 또는 탄성사는 내가수분해성 및 내공팡이성 등이 우수하게 된다. 또한, 폴리에스테르 디올 및 폴리에테르 디올의 각각의 장점을 아울러 갖도록, 폴리에스테르 디올 및 폴리에테르 디올을 병용할 수도 있다.

폴리에스테르 디올 및 폴리에테르 디올을 병용하는 경우에는, 양자를 혼합하여 수산기 말단의 예비중합체 및 이소시아네이트 말단의 예비중합체 각각을 제조하는데 사용할 수 있으나, 양자 물질의 물리적 특성을 효과적으로 발휘하기 위해서는, 수산기 말단 예비중합체를 구성하는 제1 중합체 디올로서 폴리에테르 디올을 사용하며, 이소시아네이트 말단 예비중합체를 구성하는 제2 중합체 디올로서 폴리에스테르 디올을 사용하는 것이 바람직하다. 즉, 폴리에스테르 디올은 폴리우레탄 탄성체 등의 내마모성, 내유성 및 인열 강도 등을 향상시키기 위해서 많이 사용할수록 효과적으로 되며, 한편 폴리에테르 디올은 폴리우레탄 탄성체의 내공팡이성을 향상하기 위해서 중합체 디올의 총 양의 15몰% 이상을 배합함에 의해, 효과적으로 된다. 따라서, 양자 물질의 물리적 특성을 효과적으로 발휘하기 위해서는, 중합체 디올 총 양에 대하여 폴리에테르 디올을 15 내지 50 몰%, 바람직하게는 15 내지 35 몰%로 사용하고, 폴리에스테르 디올을 85 내지 50 몰%, 바람직하게는 85 내지 65 몰%로 사용함으로써 폴리에스테르 디올을 보다 다량을 배합하는 것이 좋다. 또한, 수산기 말단 예비중합체와 이소시아네이트 말단 예비중합체로의 중합체 디올의 배합에 있어서는, 특히 양쪽 예비중합체의 점도차를 적게 하기 위해서 이소시아네이트 말단 예비중합체보다 다량인 중합체 디올을 배합하는 것이 바람직하다. 이 양자를 만족시키기 위해서는 수산기 말단 예비중합체를 구성하는 제1 중합체 디올로서 폴리에테르 디올을 사용하며, 이소시아네이트 말단 예비중합체를 구성하는 제2 중합체 디올로서 폴리에스테르 디올을 사용하는 것이 바람직하다.

한편, 본 발명의 제조 방법에서 사용되는 분자량 500 이하의 저분자량 디올로서 바람직하게는 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 부틸렌 글리콜, 헥산디올, 비스- β -하이드록시에톡시벤젠 및 사이클로헥산 디메탄을 등을 들 수 있고, 특히 바람직하게는 부틸렌 글리콜을 들 수 있다. 또한, 디이소시아네이트로서 바람직하게는, 툴릴렌 디이소시아네이트, 디페닐메탄 디이소시아네이트, 및 이들의 수화물 및 이소포론 디이소시아네이트 및 헥사메틸렌 디이소시아네이트 등을 들 수 있으며, 특히 바람직하게는 디페닐메탄 디이소시아네이트를 들 수 있다. 분자량 500 이하의 저분자량 디올 및 디이소시아네이트는 단독으로 또는 2개 이상의 혼합물로 사용될 수 있다.

또한, 본 발명의 제조 방법에서는, 통상 폴리우레탄 탄성체 등을 제조하는 경우에 사용되는 산화티탄, 자외선 흡수제, 산화 방지제 등의 임의 성분을 원료에 배합할 수 있다.

본 발명의 제조 방법에서는, 수산기 말단 예비중합체와 이소시아네이트 말단 예비중합체를 혼합, 교반하고 연속적으로 반응시켜 유동 상태의 폴리우레탄 중합체를 수득하고, 이것을 연속적으로 노즐에서 압출하여 폴리우레탄 탄성체 또는 탄성사를 수득한다. 즉, 본 발명의 제조 방법은 반응 방출법의 일종이라

할 수 있다.

수산기 말단 예비중합체와 이소시아네이트 말단 예비중합체의 반응을 수행하는 반응기로서는, 상기 2개의 상이한 예비중합체용 입구에서 폴리우레탄 중합체용 출구까지의 사이에, 내용물의 빠른 통과(short path)가 없이 2개의 상이한 예비중합체를 일정한 반응 시간을 유지하면서, 연속적으로 혼합 교반하여 출구로 내보내는 메카니즘을 갖는 구조이기만 하면 통상 사용되는 것이면 가능하며, 특별히 한정할 필요는 없다. 또한, 반응기내의 혼합 및 교반에는 스크류 타입 및 교반 날개 타입 등의 회전식 외에, 정적 혼합 교반 장치 등을 사용할 수가 있다. 반응기에 의한 수산기 말단 예비중합체와 이소시아네이트 말단 예비중합체와의 반응에서의 반응 시간 및 반응 온도 등의 조건은 원료의 차이 등에 의해 조정할 수 있으며, 반응 시간으로서 바람직하게는 1 내지 90분, 특히 바람직하게는 1 내지 60분을 예시할 수 있으며, 반응 온도로서 바람직하게는 160 내지 220°C이며, 특히 바람직하게는 180 내지 210°C를 예시할 수 있다.

이하, 발명의 작용에 관해서 상세히 설명한다.

저분자량 디올과 디이소시아네이트와의 반응 생성물인 D(ID)-(m≥ 2), I(DI)-(n≥ 2)는 일반적으로 용점이 높고, 예비중합체종에서 난용성이므로 방사 안정성을 악화시키는 원인이 되기 때문에, 이러한 화합물의 생성을 피할 필요가 있고, 그 반면, 열적 성질이나 탄성 성능의 면에서는 폴리우레탄 탄성체 등의 구조 중에는 하드 세그멘트(hard segment)로서 -IDID-의 반복이 불가결하다.

따라서, 본 발명에서는 제1 중합체 디올(이하, P라 약기한다) 1 몰에 대하여 예를 들면 1.3 내지 2.5 몰량의 제1 디이소시아네이트와 과잉 몰량의 제1 저분자량 디올을 반응시켜, 가능한 한 DIPID 및 D의 혼합 상태인 수산기 말단 예비중합체를 만든다. 한편, 제2 중합체 디올과 제2 디이소시아네이트를 직접 반응시키거나 이 반응 후 다시 반응률과 제2 저분자량 디올을 반응시켜, IPI 및 I의 혼합 상태인 이소시아네이트 말단 예비중합체를 만든다.

그리고, 이 2개의 상이한 예비중합체를 반응기 중에서 반응시키면, 수산기 말단 예비중합체 중의 제1 저분자량 디올과, 이소시아네이트 말단 예비중합체 중의 제2 디이소시아네이트 단량체가 우선 우선적으로 서로 반응하여 DIPID와 IPI와의 사이에 -IDID-의 반복 구조를 갖는 하드 세그멘트가 균형좋게 형성되므로, 본 발명의 제조 방법에 의해 수득된 폴리우레탄 탄성체 또는 탄성사는 원-쇼트법 또는 종래의 예비중합체법에 비하여, 열적 성능이 향상된다. 또한, 수산기 말단 예비중합체 합성시에 이미 일부의 저분자량 디올이 소비된 후, 디이소시아네이트의 일부까지도 중합체 디올과의 반응에서 소비되고, 또한 이소시아네이트 말단 예비중합체의 합성시에도 디이소시아네이트의 일부는 이미 소비되며, 저분자량 디올도 일부 소비되므로(또는 원래 포함되지 않는), 원-쇼트법 또는 종래의 예비중합체법에 비하여, D(ID)-(m≥ 2) 및 I(DI)-(n≥ 2) 등의 이상 반응물의 생성이 대폭 감소되어 방출 안정성이 향상된다.

분자량 500 이하의 저분자량 디올의 정도는, 용융 상태에서 수십 센티포이즈이며, 디이소시아네이트류의 정도는, 용융 상태에서 10센티포이즈 이하로 매우 낮다. 이에 반하여, 중합체 디올의 정도는, 용융 상태에서 수백 센티포이즈이며 저분자량 디올 및 디이소시아네이트보다 매우 높다. 종래의 폴리우레탄 탄성체 등, 특히 탄성사의 반응 방출법에 있어서는, 각 반응 원료의 정도가 크게 다르며, 또한 용적비도 10배 이상이나 되는 반응 원료를 그대로 이용하여, 매우 단시간에 혼합되기 때문에, 혼합의 불균일에 기인하는 이상 반응물을 생성하기 쉬우며, 결과적으로 방출 안정성이 결여되어 있었다.

본 발명에서는, 사용하는 2개의 상이한 예비중합체에 대한 중합체 디올의 배합 비율을 예를 들면 상기 설명한 범위로 조정함으로써, 수산기 말단 예비중합체의 정도를 70°C에서 거의 500 내지 10,000 센티포이즈 범위로, 이소시아네이트 말단 예비중합체를 거의 800 내지 5,000 센티포이즈의 범위내로 조정 할 수가 있어, 방출 안정성을 향상시킬 수 있다.

이 효과를 더욱 향상시키기 위하여 수산기 말단 예비중합체의 합성시에, 상술한 단계적 반응법을 취하는 것이 바람직하다. 즉, 우선 제1 중합체 디올을, 예를 들면 1.3 내지 2.5배, 바람직하게는 1.8 내지 2.1 배 몰에 가까운 몰량의 제2 디이소시아네이트와 반응시켜, 가능한 한 중합체 디올의 양끝에 디이소시아네이트가 결합된 상태의 IPI로 만든 후, 과잉 몰량의 저분자량 디올과 반응시켜, DIPID와 D의 혼합 상태의 수산기 말단 예비중합체를 형성함으로써, 이상 반응물의 생성을 억제하여, 다시 방출 안정성을 증대시키는 것이다. 또한, 이소시아네이트 말단 예비중합체의 합성으로서는, 방출 안정성의 측면에서 중합체 디올에 대하여 1.0배 미만 몰량의 저분자량 디올을 이용하는 것이 바람직하고, 이 경우에도 단계적 반응을 수행하는 것이 바람직하다. 즉, 미리 IPI를 제조한 후, 이를 저분자량 디올과 반응시켜 IPIDIPI를 주성분으로 한 이소시아네이트 말단 예비중합체를 제조함으로써, 이상 반응물의 생성을 억제 할 수 있다.

또한, 중합체 디올로서 상호 상용성이 나쁜 폴리에스테르 디올과 폴리에테르 디올을 혼합하여 사용하는 경우에도, 본 발명의 제조 방법과 같이 미리 각각 이소시아네이트 말단 예비중합체 및 수산기 말단 예비중합체를 제조함으로써 매우 우수한 혼합 상태가 얻어지며, 그 결과로서 양쪽 중합체 디올의 각각의 장점을 충분히 발휘한 폴리우레탄 탄성체가 얻어진다.

실시예

이하, 본 발명을 실시예에 의해 더욱 상세히 설명한다.

실시예 1

양쪽 말단에 수산기를 갖는 폴리에틸렌 아디페이트(분자량 2,100) 100 중량부에 대하여 디페닐메탄 디이소시아네이트 24 중량부와 부틸렌 글리콜 22 중량부의 비율로 반응 온도 115°C, 반응 시간 60분의 조건에서 교반하면서 연속적으로 반응시켜 수산기 말단 예비중합체를 얻었다. 이 수산기 말단 예비중합체의 70°C에서의 정도는 4,000 센티포이즈였다.

한편, 양쪽 말단에 수산기를 갖는 폴리에틸렌 아디페이트(분자량 2,100) 200 중량부에 대하여, 디페닐메

탄 디이소시아네이트 84 중량부의 비율로, 반응 온도 15°C, 반응 시간 60분의 조건으로 교반하면서 연속적으로 반응시켜, 이소시아네이트 말단 예비중합체를 얻었다. 이 이소시아네이트 말단 예비중합체의 70°C에서의 점도는 1, 500센티포이즈였다.

이와 같이 하여 얻어진 수산기 말단 예비중합체 146 중량부에 대하여 이소시아네이트 말단 예비중합체 284중량부의 비율로, 소면형 열교환식 반응기(scraped surface heat exchange reactor)에 연속적으로 주입하여, 반응 온도 190°C, 체류시간 30 분의 조건하에 융합 교반하였다. 얻어진 점성 물질을 즉시 방사 펄프에 의해 노즐을 통해서 압출, 광물유로 주로 이루어진 윤활제로 처리한 후, 500 m/분으로 40 데니어의 폴리우레탄 탄성사를 권취하는 조작을 7일간 연속하여 행하였다. 얻어진 폴리우레탄 탄성사의 원료로 사용된 디올(폴리에틸렌 아디페이트 및 부틸렌 글리콜)의 합계 몰량 대 디이소시아네이트(디페닐메탄 디이소시아네이트)의 몰량의 비는 1 대 1.12였다.

본 발명 방법의 경우, 종래 방법인 원-쇼트법에 의해 직접 방사하는 방법, 예비중합체법에 의해 직접 방사하는 방법에 비해, 방사 동안 실 끊어짐은 2회로, 종래법의 1/20이하였다. 또한, 얻어진 폴리우레탄 탄성사의 신도는, 종래법에 의한 신도와 동일한 450 %이며, 열적 성질을 나타내는 지표로서, 100 % 신장 상태에서 115°C로 1분간 처리 후의 잔류 왜곡을 측정한 결과, 종래법에 의한 것이 45 %인데 대하여 30 %로 저하되었다.

또한, 상기 원료를 이용하여 본 발명의 방법과 종래 방법을 실시한 경우에 있어서의 원료 또는 예비중합체라는 각 구성 성분의 점도비 및 용적비를 비교하면, 이하와 같이 된다.

<종래 방법: 원-쇼트법>

구성 성분	점도비	용적비
중합체 디올	110	12저분자량 디올
10 1 4	1디이소시아네이트	1

<종래 방법: 예비중합체법>

구성 성분	점도비	용적비
이소시아네이트 말단예비중합체 람 디올	43 1	16저분자 1

<실시예 1>

구성 성분	점도비	용적비
수산기 말단예비중합체 네이트 말단예비중합체	1.8 1	1이소시아 2

또한, 물성의 측정은 이하의 방법에 따라 행하였다. 하기 실시예에서도 마찬가지이다.

(점도)

시료를 70°C로 가온(약 3시간)하여, 도쿄 게이끼사(Tokyo Keiki Co., Ltd.) 제품인 B형 점도계를 사용하여 측정하였다.

(신도(%)) : 실의 경우)

실온 20°C, 습도 65%에서의 대기하에 시료에 0.1 g의 하중을 걸고 파악 길이(grip length)를 4 cm로 하여 초기 상태의 시료로 한다. 초기 상태의 시료를 1분당 30 cm의 속도로 파단될 때까지 신장시켜, 파단 시의 시료 길이로부터 파악 길이를 뺀 길이 「A」를 구하여, 하기 반응식 1로 신도를 구하였다. 또, 시료는 각 유형에 대하여 10회씩 측정하고, 그 평균치를 그 시료의 신도로 한다.

반응식 1

$$\text{신도 (\%)} = A/40 \times 100 \quad (\text{신도 (\%)} : \text{테이프의 경우})$$

테이프에 대한 신도(%)는, JIS 규격(K 7311)에 준하여 측정한다.

(잔류왜곡(%))

실온 20°C, 습도 65%의 대기하에 시료에 0.1g의 하중을 걸고 파악 길이 4 cm로 하여 초기 상태의 시료로 만든다. 초기 상태의 시료를 시료 길이 16 cm로 신장시킨 후, 4 cm까지 늦추는 조작을 2회 반복한다. 이러한 작동 동안의 응력을 측정하여 응력과 신장 길이를 차트에 나타내고, 두 번째로 시료를 늦추어 응력이 0.01 월 때의 시료의 신장 길이 「B」를 구하여, 하기 반응식 2에서 잔류 왜곡(%)을 구한다. 또, 시료는 각 유형에 대하여 5개씩 측정하고, 그 평균치로써 그 시료의 잔류 왜곡으로 한다.

반응식 2

$$\text{잔류 왜곡 (\%)} = B/40 \times 100$$

(내공팽이성)

시료와 울리 나일론(WN50/16/1)으로 커버링사(covering yarn)를 제조하고, 이것을 사용하여 360개 편을

기로 통뜨기를 한다. 각 편율지를 7 cm씩 평행하게 둉글게 자른 것을 시료로 하였다.

체로 내린 물에 적절히 물을 가하여 가볍게 뒤섞고 이 속에 시료를 넣고 밀폐하여 24 내지 26°C에서 방치하였다. 일정 기간 후 시료를 추출, 시료의 구멍 뚫림 정도 등(구멍의 유무, 일수, 구멍의 수 등)을 측정한다.

실시예 2

양쪽 말단에 수산기를 갖는 폴리에틸렌 아디페이트(분자량 2,100) 100 중량부에 대하여 디페닐메탄 디이소시아네이트 24 중량부의 비율로 반응 온도 80°C 및 반응 시간 60분의 조건으로 반응시켜 전구 물질을 얻고, 계속해서 얻어진 전구 물질 124 중량부에 부틸렌 글리를 33 중량부의 비율로 반응 온도 115°C 및 반응 시간 60분의 조건에서 교반하면서 연속적으로 반응시켜 수산기 말단 예비종합체를 얻었다. 이 수산기 말단 예비종합체의 70°C에서의 정도는 5,000 센티포이즈였다.

한편, 양쪽 말단에 수산기를 갖는 폴리에틸렌 아디페이트(분자량 2,100) 200 중량부에 대하여, 디페닐메탄 디이소시아네이트 110 중량부의 비율로, 반응 온도 80°C 및 반응 시간 60분의 조건하에 교반하면서 연속적으로 반응시켜, 이소시아네이트 말단 예비종합체를 얻었다. 이 이소시아네이트 말단 예비종합체의 70°C에서의 정도는 1,500 센티포이즈였다.

이와 같이 하여 얻어진 수산기 말단 예비종합체 157중량부에 대하여 이소시네트 말단 예비종합체 310 중량부의 비율로, 소면형 열교환식 반응기에 연속적으로 주입하여, 반응 온도 190°C 및 체류시간 30분의 조건하에 혼합 교반하였다. 얻어진 점성 물질을 즉시 방사 펑프에 의해 노즐을 통해서 압출, 광물유로 주로 이루어진 윤활제로 처리 후, 권취하여 70데니어의 폴리우레탄 탄성사를 얻었다. 350 m/분으로 권취하는 조작을 7일간 연속하여 행하였지만, 노즐 막힘은 전혀 발견되지 않았다. 또한, 상기 7일간의 실험을 3회 반복한 후, 반응기를 분해하여 내부의 상태를 관찰한 결과, 이상 반응물의 부착은 발견되지 않았다. 얻어진 폴리우레탄 탄성사의 원료로서 사용된 디올(폴리에틸렌 아디페이트 및 부틸렌 글리콜)의 함께 물량 대 디이소시아네이트(디페닐메탄 디이소시아네이트)의 물량의 비는 1대 1.05였다.

얻어진 폴리우레탄 탄성사의 신도는 500 %이며, 열적 성질을 나타내는 지표로서 100 % 신장 상태에서 115°C 1분간 처리후의 잔류 왜곡을 측정한 결과, 35 %였다.

실시예 3

양쪽 말단에 수산기를 갖는 폴리에틸렌 아디페이트(분자량 2,100) 100중량부에 대하여, 디페닐메탄 디이소시아네이트 24 중량부와 부틸렌 글리콜 28 중량부의 비율로, 반응 온도 115°C 및 반응 시간 60분의 조건하에 교반하면서 연속적으로 반응시켜 수산기 말단 예비종합체를 얻었다.

이 수산기 말단 예비종합체의 70°C에서의 정도는 4,500 센티포이즈였다. 한편, 양쪽 말단에 수산기를 갖는 폴리에틸렌 아디페이트(분자량 2,100) 200중량부에 대하여, 디페닐메탄 디이소시아네이트 96 중량부의 비율로, 반응 온도 115°C 및 반응 시간 60분의 조건하에 교반하면서 연속적으로 반응시켜 이소시아네이트 말단 예비종합체를 얻었다. 이 이소시아네이트 말단 예비종합체의 70°C에서의 정도는 1,800 센티포이즈였다.

이와 같이 하여 얻어진 수산기 말단 예비종합체 152 중량부에 대하여 이소시아네이트 말단 예비종합체 296 중량부의 비율로, 스크류식 압출 성형기에 연속적으로 주입하여 반응 온도 190°C 및 체류시간 10분의 조건하에 혼합 교반하였다. 얻어진 점성 물질을 즉시 방사 펑프에 의해 슬릿 노즐을 통해서 압출, 물에 지방을 계면 활성제에 의해 분산시켜 수득한 윤활제로 처리후, 50 m/분에서 10,000 데니어(폭 약 6 mm, 두께 약 180 μm)의 폴리우레탄 테이프를 권취하는 조작을 7일간 연속하여 수행하였다. 얻어진 폴리우레탄 테이프의 원료로서 이용된 디올(폴리에틸렌 아디페이트 및 부틸렌 글리콜)의 함께 물량 대 디이소시아네이트(디페닐메탄 디이소시아네이트)의 물량의 비는 1대 1.06이었다.

종래의 폴리우레탄 수지 펄릿을 압출 성형하는 방법의 경우, 압출 성형중에 주로 펄릿의 용융 불균일에 의해, 폭 불량부가 통상 1만m에 2 또는 3개소 발생하는데, 본 발명 방법의 경우, 폭 불량부의 발생은 10만m 중 1개소 이하로 감소하였다.

또한, 얻어진 폴리우레탄 테이프의 신도는, 종래법에 의한 것과 같이 400 %였다. 이 테이프의 열적 성질을 나타내는 지표로서, 테이프의 위에 130°C로 가열한 직경 3 mm의 철구를 얹어 테이프가 신장하여 절단되는 시간의 신도를 측정한 결과, 종래법에 의한 테이프의 신도를 100 %로 했을 경우에, 본 발명에 의한 것은 150 %로 향상되었다.

또한, 100 % 신장 상태에서 115°C로 1분간 처리한 후의 잔류 왜곡을 측정한 결과 50 %였다.

실시예 4

폴리에틸렌 아디페이트 100중량부에 대하여 디페닐메탄 디이소시아네이트 24 중량부의 비율로 반응 온도 115°C 및 반응 시간 60분에서 반응시켜 전구 물질을 얻고, 이어서 얻어진 전구 물질 124 중량부에 부틸렌 글리콜 28 중량부의 비율로 반응 시간 115°C 및 반응 시간 60분의 조건하에 교반하면서 연속적으로 반응시켜 수산기 말단 예비종합체를 얻었다.

이 수산기 말단 예비종합체의 70°C에서의 정도는 4,500 센티포이즈였다. 한편, 양쪽 말단에 수산기를 갖는 폴리에틸렌 아디페이트(분자량 2,100) 200 중량부에 대하여 디페닐메탄 디이소시아네이트 96 중량부의 비율로, 반응 온도 115°C 및 반응 시간 60분의 조건에서 교반하면서 연속적으로 반응시켜, 이소시아네이트 말단 예비종합체를 얻었다. 이 이소시아네이트 말단 예비종합체의 70°C에서의 정도는 1,800 센티포이즈였다.

이와 같이 하여 얻어진 수산기 말단 예비종합체 152 중량부에 대하여 이소시아네이트 말단 예비종합체 296 중량부의 비율로, 스크류식 압출 성형기에 연속적으로 주입하여 반응 온도 190°C 및 체류 시간 10분의 조건하에 혼합 교반하였다. 얻어진 점성 물질을 즉시 방사 펑프에 의해 슬릿 노즐을 통하여 압출하고 물에 지방분을 계면 활성제에 의해 분산시켜 수득한 윤활제로 처리 후, 50 m/분에서 10,000 데니어(

폭 약 6 mm, 두께 약 180 μm)의 폴리우레탄 테이프를 권취하는 조작을 7일간 연속하여 수행하였다. 얻어진 폴리우레탄 테이프의 원료로서 사용된 디올(폴리에틸렌 아디페이트 및 부틸렌 글리콜)의 합계 몰량 대 디이소시아네이트(디페닐메탄 디이소시아네이트)의 몰량의 비는 1.06 대 1 이었다.

종래의 폴리우레탄 수지 팔릿을 압출 성형하는 방법의 경우, 압출 성형 중에 주로 팔릿의 용융 불균일에 의해, 폭 불량부가 통상 1만m에 2 또는 3개소 발생하는데, 본 발명 방법의 경우, 폭 불량부의 발생은 30만m 중 1 개소 이하로 감소하였다.

또한, 얻어진 폴리우레탄 테이프의 신도는 420 %였다. 이 테이프의 열적 성질을 나타내는 지표로서 테이프 위에 130°C로 가열한 직경 3 mm의 철구를 얹어 테이프가 신장하여 절단되는 시간의 신도를 측정한 결과, 종래법에 의한 테이프의 신도를 100 %로 했을 경우, 본 발명에 의한 것은 160 %로 향상되었다. 또한, 100 % 신장 상태에서 115°C로 1 분경과 후의 잔류 왜곡을 측정한 결과 45 %였다.

실시예 5

양쪽 말단에 수산기를 갖는 폴리테트라메틸렌 글리콜(분자량 650) 100 중량부에 대하여 디페닐메탄 디이소시아네이트 75 중량부의 비율로, 반응 온도 80°C 및 반응 시간 60분으로 반응시켜 전구 물질을 얻고, 이어서 얻어진 전구 물질 175 중량부에 부틸렌 글리콜 58 중량부의 비율로 반응 온도 80°C 및 반응 시간 60분의 조건하에 교반하면서 연속적으로 반응시켜 수산기 말단 예비중합체를 얻었다. 이 수산기 말단 예비중합체의 70°C에서의 정도는 5,500 센티포이즈였다.

한편, 양쪽 말단에 수산기를 갖는 폴리에틸렌 아디페이트(분자량 3,000) 327 중량부에 대하여 디페닐메탄 디이소시아네이트 173 중량부의 비율로 반응 온도 80°C 및 반응 시간 60분의 조건으로 교반하면서 연속적으로 반응시켜 이소시아네이트 말단 예비중합체를 얻었다. 이 이소시아네이트 말단 예비중합체의 70°C에서의 정도는 1,300 센티포이즈였다.

이와 같이 하여 얻어진 수산기 말단 예비중합체 233 중량부에 대하여 이소시아네이트 말단 예비중합체 500 중량부의 비율로, 소면형 열교환식 반응기에 연속적으로 주입하여, 반응 온도 190°C 및 체류 시간 30분의 조건하에 혼합 교반하였다. 얻어진 점성 물질을 즉시 방사 펌프에 의해 노즐을 통해서 압출, 광물유로 주로 이루어진 윤활제로 처리한 후, 권취하여 20 데니어의 폴리우레탄 탄성사를 얻었다. 얻어진 폴리우레탄 탄성사의 원료로서 이용된 중합체 디올(폴리테트라메틸렌 글리콜 및 폴리에틸렌 아디페이트) 총 양인 59 몰%가 폴리테트라메틸렌 글리콜이었다. 디올(폴리테트라메틸렌 글리콜, 부틸렌 글리콜 및 폴리에틸렌 아디페이트)의 합계 몰량 대 디이소시아네이트(디페닐메탄 디이소시아네이트)의 몰량의 비는 1대 1.10이었다.

800 m/분으로 권취하는 조작을 7일간 연속하여 행하였으나, 노즐 막힘은 전혀 발견되지 않았다. 또한, 얻어진 폴리우레탄 탄성사의 신도는 440%이고, 열적 성질을 나타내는 지표로서 100% 신장 상태에서 115°C로 1 분간 처리 후의 잔류 왜곡은 35 %였다.

또한, 내공팡이성의 측정 결과는 28일로 양호하였다.

실시예 6

양쪽 말단에 수산기를 갖는 폴리테트라메틸렌 글리콜(분자량 1,000) 100 중량부에 대하여 디페닐메탄 디이소시아네이트 48 중량부의 비율로, 반응 온도 80°C 및 반응 시간 60분으로 반응시켜 전구 물질을 얻고, 이어서 얻어진 전구 물질 148 중량부에 부틸렌 글리콜 54 중량부의 비율로 반응 온도 80°C 및 반응 시간 60분의 조건으로 교반하면서 연속적으로 반응시켜 수산기 말단 예비중합체를 얻었다. 이 수산기 말단 예비중합체의 70°C에서의 정도는 5,000센티포이즈였다. 한편, 양쪽 말단에 수산기를 갖는 폴리에틸렌 프로필렌 아디페이트(분자량 2100, EG:PG=1:9) 445중량부에 대하여 디페닐메탄 디이소시아네이트 190 중량부의 비율로 반응 온도 80°C 및 반응 시간 60분의 조건으로 교반하면서 연속적으로 반응시켜 이소시아네이트 말단 예비중합체를 얻었다. 이 이소시아네이트 말단 예비중합체의 70°C에서의 정도는 2,000 센티포이즈였다. 이와 같이 하여 얻어진 수산기 말단 예비중합체 202 중량부에 대하여 이소시아네이트 말단 예비중합체 708 중량부의 비율로 소면형 열교환식 반응기에 연속적으로 주입하여, 반응 온도 190°C 및 체류 시간 30분의 조건하에 혼합 교반하였다. 얻어진 점성 물질을 즉시 방사 펌프에 의해 노즐을 통해서 압출, 광물유로 주로 이루어진 윤활제로 처리한 후, 권취하여 20 데니어의 폴리우레탄 탄성사를 얻었다. 중합체 디올(폴리테트라메틸렌 글리콜 및 폴리에틸렌 프로필렌 아디페이트) 총 양의 32 몰%가 폴리테트라메틸렌 글리콜이었다. 디올(폴리테트라메틸렌 글리콜, 부틸렌 글리콜 및 폴리에틸렌 프로필렌 아디페이트)의 합계 몰량 대 디이소시아네이트(디페닐메탄 디이소시아네이트) 몰량의 비는 1대 1.05이었다.

800 m/분으로 권취하는 조작을 7일간 연속하여 수행했지만 노즐 막힘은 전혀 발견되지 않았다. 또한, 얻어진 폴리우레탄 탄성사의 신도는 490%이며, 열적 성질을 나타내는 지표로서, 100% 신장 상태에서 115°C로 1 분간 처리한 후의 잔류 왜곡은 30 %였다.

또한, 내공팡이성의 측정 결과는 19일로 양호하였다.(참고로, 비교에 2의 예비중합체법으로 제조한 중합체 디올이 모두 폴리에스테르 디올인 경우 내공팡이성의 측정 결과는 3일이었다)

실시예 7

양쪽 말단에 수산기를 갖는 폴리테트라메틸렌 글리콜(분자량 2,000) 100 중량부에 대하여 디페닐메탄 디이소시아네이트 24 중량부의 비율로, 반응 온도 80°C 및 반응 시간 60분으로 반응시켜 전구 물질을 얻고, 이어서 얻어진 전구 물질 124 중량부에 부틸렌 글리콜 60중량부의 비율로 반응 온도 80°C 및 반응 시간 60분의 조건으로 교반하면서 연속적으로 반응시켜 수산기 말단 예비중합체를 얻었다. 이 수산기 말단 예비중합체의 70°C에서의 정도는 3,500 센티포이즈였다. 한편, 양쪽 말단에 수산기를 갖는 폴리에틸렌 프로필렌 아디페이트(분자량 2,100, EG:PG=1:9) 500 중량부에 대하여 디페닐메탄 디이소시아네이트 240 중량부의 비율로 반응 온도 80°C 및 반응 시간 60분의 조건으로 교반하면서 연속적으로 반응시켜 이소시아네이트 말단 예비중합체를 얻었다. 이 이소시아네이트 말단 예비중합체의 70°C에서의 정도는

1,800 센티포이즈였다.

이와 같이 하여 얻어진 수산기 말단 예비중합체 184 중량부에 대하여 이소시아네이트 말단 예비중합체 750 중량부의 비율로 소면형 열교환식 반응기에 연속적으로 주입하여 반응 온도 190°C, 체류시간 30분의 조건하에 혼합 교반하였다. 얻어진 정성 물질을 즉시 방사 평판에 의해 노즐을 통해서 압출하여 광물유로 주로 이루어진 윤활제로 처리한 후 권취하여 20 데니어의 폴리우레탄 탄성사를 얻었다. 중합체 디올(폴리테트라메틸렌 글리콜 및 폴리에틸렌 프로필렌 아디페이트) 총 양의 17 몰%가 폴리테트라메틸렌 글리콜이었다. 디올(폴리테트라메틸렌 글리콜, 부틸렌 글리콜 및 폴리에틸렌 프로필렌 아디페이트)의 합계 물량 대 디이소시아네이트(디페닐메탄 디이소시아네이트)의 물량 비는 1대 1.12였다.

800 m/분으로 권취하는 조작을 7일간 연속하여 수행했지만 노즐 막힘은 전혀 발견되지 않았다. 또한, 7일간 연속 조작을 3회 반복한 후, 반응기를 분해하여 내부의 상태를 관찰했으나, 이상 반응물의 부착은 발견되지 않았다. 얻어진 폴리우레탄 탄성사의 신도는 420 %이며, 열적 성질을 나타내는 지표로서, 100% 신장 상태에서 115°C에서 1분간 처리한 후의 잔류 왜곡은 31%였다.

또한, 내공팡이성의 측정 결과는 18일로 양호하였다.

비교예 1

폴리에틸렌 아디페이트(분자량 2,100) 100 중량부에 대하여, 디페닐메탄 디이소시아네이트 40 중량부와 부틸렌 글리콜 8중량부의 비율로 원-쇼트법에 의해 방사를 행하였다. 800 m/분으로 권취하는 조작을 했지만 하룻만에 노즐 막힘을 일으켰다. 연속 방사 종료 후, 반응기를 분해했더니 반응기 내부에 이상 반응물이 다량에 부착되어 있었다. 또한 100 % 신장 상태에서 115°C로 1분간 처리한 후의 잔류 왜곡은 50%, 본 발명의 제조 방법에 의해 얻어진 폴리우레탄 탄성사보다 떨어졌다.

비교예 2

폴리에틸렌 아디페이트(분자량 2,100) 100중량부에 대하여 디페닐메탄 디이소시아네이트 40 중량부를 반응시켜 예비중합체를 얻고, 얻어진 예비중합체와 부틸렌 글리콜 8부를 반응시켜 종래의 예비중합체법에 의해 방사를 수행하였다. 800 m/분으로 권취하는 조작을 했는데 이를만에 노즐 막힘을 일으켰다. 또한, 비교예 1과 같이 반응기내에 이상 반응물의 부착이 발견되었다. 또한 100% 신장 상태에서 115°C로 1분간 처리한 후의 잔류 왜곡은 50%로 본 발명의 제조 방법에 의해 얻어진 폴리우레탄 탄성사보다 뒤떨어졌다.

산업상 이용 가능성

본 발명에서는, 미리 정도가 비교적 근사한 이소시아네이트 말단 예비중합체 및 수산기 말단 예비중합체를 얻은 후에 중합 반응을 수행하고, 다시 2개의 상이한 예비중합체의 용적비도 종래의 방법에 비하여 1에 근사하여, 반응 성분의 균일 혼합이 가능해짐과 동시에 이상 반응물의 생성을 억제할 수 있기 때문에, 방출 안정성을 비약적으로 향상시킬 수 있다.

또한, 예비중합체를 2단계로 나눠 합성함으로써, 이상 반응물의 생성을 억제하고, 2개의 상이한 예비중합체의 정도를 같은 수준으로 하는 것에 의한 교반 효과의 향상과 함께 방사 안정성을 더 한층 개량할 수가 있다.

또한, 본 발명에서의 2개의 상이한 예비중합체의 각 원료 배합 비율은, 상용성의 측면에서도 우수하며, 방사 안정성과 함께 열적 성질 및 내공팡이성 등의 품질도 향상시킬 수가 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

제1 중합체 디올, 제1 저분자량 디올 및 제1 디이소시아네이트를 반응시켜 수득한 수산기 말단 예비중합체를 제2 중합체 디올, 제2 저분자량 디올 및 제2 디이소시아네이트를 반응시켜 수득한 이소시아네이트 말단 예비중합체와 연속적으로 반응시킴에 의해 수득한 유동 상태의 폴리우레탄 중합체를 연속적으로 노즐에서 압출하는 단계를 특징으로 하는, 분자량 600 이상의 제1 중합체 디올, 이러한 제1 중합체 디올과 동일하거나 상이할 수 있는 분자량 600 이상의 제2 중합체 디올, 분자량 500 이하의 제1 저분자량 디올, 이러한 제1 저분자량 디올과 동일하거나 상이할 수 있는 제2 저분자량 디올, 제1 디이소시아네이트 및 이러한 제1 디이소시아네이트와 동일하거나 상이할 수 있는 제2 디이소시아네이트를 주원료로 하고, 원료 중에서의 제1 디이소시아네이트 및 제2 디이소시아네이트의 합계량이 제1 중합체 디올, 제2 중합체 디올, 제1 저분자량 디올 및 제2 저분자량 디올의 합계 물량에 대하여 0.95 내지 1.25배의 물량인 폴리우레탄 탄성사의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 제2 저분자량 디올이 제2 중합체 디올에 대하여 1.0배 미만의 물량인 폴리우레탄 탄성사의 제조 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 수산기 말단 예비중합체가 제1 중합체 디올 및 제2 중합체 디올의 총 양에 대하여 60 몰% 내지 10 몰% 양의 제1 중합체 디올을 이 제1 중합체 디올에 대하여 1.3 내지 2.5배 물량의 제1 디이소시아네이트 및 제1 중합체 디올에 대하여 2배 이상 물량의 제1 저분자량 디올과 반응시킴에 의해 수득되고, 이소시아네이트 말단 예비중합체가 제1 중합체 디올 및 제2 중합체 디올의 총 양에 대하여 90 몰% 내지 40 몰% 양의 제2 중합체 디올을 이 제2 중합체 디올에 대하여 2배 이상 물량의 제2 디이소시아네이트 및 제2 중합체 디올에 대하여 1.0배 미만 물량의 제2 저분자량 디올과 반응시킴에 의해 수

득되는, 폴리우레탄 탄성사의 제조 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 수산기 말단 예비중합체가 제1 중합체 디올 및 제1 디이소시아네이트를 반응시켜 제1 전구 물질을 수득한 후, 이 제1 전구 물질과 제1 저분자량 디올을 반응시킴에 의해 수득되고, 이소시아네이트 말단 예비중합체가 제2 중합체 디올 및 제2 이소시아네이트를 반응시켜 제2 전구 물질을 수득한 후, 제2 전구 물질과 제2 중합체 디올에 대하여 1.0배 미만 물량의 제2 저분자량 디올을 반응시킴에 의해 수득되는, 폴리우레탄 탄성사의 제조 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 중합체 디올 및 제2 중합체 디올이 각각 폴리에테르 디올 및 폴리에스테르 디올로 이루어지는 군에서 선택되는, 폴리우레탄 탄성사의 제조 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 제1 중합체 디올이 폴리에테르 디올이며, 제2 중합체 디올이 폴리에스테르 디올인 폴리우레탄 탄성사의 제조 방법.

청구항 7

제1 중합체 디올, 제1 저분자량 디올 및 제1 디이소시아네이트를 반응시켜 수득한 수산기 말단 예비중합체를 제2 중합체 디올, 제2 저분자량 디올 및 제2 디이소시아네이트를 반응시켜 수득한 이소시아네이트 말단 예비중합체와 연속적으로 반응시킴에 의해 수득한 유동 상태의 폴리우레탄 중합체를 연속적으로 노즐에서부터 압출하는 단계를 특징으로 하는, 분자량 600 이상의 제1 중합체 디올, 이러한 제1 중합체 디올과 동일하거나 상이할 수 있는 분자량 600 이상의 제2 중합체 디올, 분자량 500 이하의 제1 저분자량 디올, 이러한 제1 저분자량 디올과 동일하거나 상이할 수 있는 제2 저분자량 디올, 제1 디이소시아네이트 및 이러한 제1 디이소시아네이트와 동일하거나 상이할 수 있는 제2 디이소시아네이트를 주원료로 하고, 원료 중에서의 제1 디이소시아네이트 및 제2 디이소시아네이트의 합계량이 제1 중합체 디올, 제2 중합체 디올, 제1 저분자량 디올 및 제2 저분자량 디올의 합계 물량에 대하여 0.95 내지 1.25배의 물량이며, 상기 제2 저분자량 디올이 제2 중합체 디올에 대하여 1.0배 미만의 물량인 폴리우레탄 탄성체의 제조 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 수산기 말단 예비중합체가 제1 중합체 디올 및 제2 중합체 디올의 총 양에 대하여 60 몰% 내지 10 몰% 양의 제1 중합체 디올을 이 제1 중합체 디올에 대하여 1.3 내지 2.5배 물량의 제1 디이소시아네이트 및 제1 중합체 디올에 대하여 2배 이상 물량의 제1 저분자량 디올과 반응시킴에 의해 수득되고, 이소시아네이트 말단 예비중합체가 제1 중합체 디올 및 제2 중합체 디올의 총 양에 대하여 90 몰% 내지 40 몰%의 제2 중합체 디올을 이 제2 중합체 디올에 대하여 2배 이상 물량의 제2 디이소시아네이트 및 이 제2 중합체 디올에 대하여 1.0배 미만 물량의 제2 저분자량 디올과 반응시킴에 의해 수득되는, 폴리우레탄 탄성체의 제조 방법.

청구항 9

제7항 또는 제8항에 있어서, 수산기 말단 예비중합체가 제1 중합체 디올과 제1 디이소시아네이트를 반응시켜 제1 전구 물질을 수득한 후, 이 제1 전구 물질과 제1 저분자량 디올을 반응시킴에 의해 수득되고, 이소시아네이트 말단 예비중합체가 제2 중합체 디올과 제2 이소시아네이트를 반응시켜 제2 전구 물질을 수득한 후, 제2 전구 물질과 제2 중합체 디올에 대하여 1.0배 미만 물량의 제2 저분자량 디올을 반응시킴에 의해 수득되는, 폴리우레탄 탄성체의 제조 방법.

청구항 10

제7항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 중합체 디올 및 제2 중합체 디올이 각각 폴리에테르 디올 및 폴리에스테르 디올로 이루어지는 군에서 선택되는, 폴리우레탄 탄성체의 제조 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 제1 중합체 디올이 폴리에테르 디올이며, 제2 중합체 디올이 폴리에스테르 디올인 폴리우레탄 탄성체의 제조 방법.

청구항 12

제1 중합체 디올, 저분자량 디올 및 제1 디이소시아네이트를 반응시켜 수득한 수산기 말단 예비중합체를 제2 중합체 디올 및 제2 디이소시아네이트를 반응시켜 수득한 이소시아네이트 말단 예비중합체와 연속적으로 반응시킴에 의해 수득한 유동 상태의 폴리우레탄 중합체를 연속적으로 노즐에서 압출하는 단계를 특징으로 하는, 분자량 600 이상의 제1 중합체 디올, 이러한 제1 중합체 디올과 동일하거나 상이할 수 있는 분자량 600 이상의 제2 중합체 디올, 분자량 500 이하의 저분자량 디올, 제1 디이소시아네이트 및 이러한 제1 디이소시아네이트와 동일하거나 상이할 수 있는 제2 디이소시아네이트를 주원료로 하고, 원료 중에서의 제1 디이소시아네이트 및 제2 디이소시아네이트의 합계량이 제1 중합체 디올, 제2 중합체 디올 및 저분자량 디올의 합계 물량에 대하여 0.95 내지 1.25배의 물량인 폴리우레탄 탄성사의 제조 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 수산기 말단 예비중합체가 제1 중합체 디올 및 제2 중합체 디올의 총 양에 대하여 60 몰% 내지 10 몰% 양의 제1 중합체 디올, 이 제1 중합체 디올에 대하여 1.3 내지 2.5배 물량의 제1 디이소

시아네이트 및 이 제1 중합체 디올에 대하여 2배 이상 물량의 저분자량 디올을 반응시킴에 의해 수득되고, 이소시아네이트 말단 예비중합체가 제1 중합체 디올 및 제2 중합체 디올의 총 양에 대하여 90 몰% 내지 40 몰%양의 제2 중합체 디올을 이 제2 중합체 디올에 대하여 2배 이상 물량의 제2 디이소시아네이트와 반응시킴에 의해 수득되는, 폴리우레탄 탄성사의 제조 방법.

청구항 14

제12항 또는 제13항에 있어서, 수산기 말단 예비중합체가 제1 중합체 디올과 제1 디이소시아네이트를 반응시켜 전구 울질을 수득한 후, 이 전구 울질을 저분자량 디올과 반응시킴에 의해 수득되는, 폴리우레탄 탄성사의 제조 방법.

청구항 15

제12항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 중합체 디올 및 제2 중합체 디올이 각각 폴리에테르 디올 및 폴리에스테르 디올로 이루어지는 군에서 선택되는, 폴리우레탄 탄성사의 제조 방법.

청구항 16

제15항에 있어서, 제1 중합체 디올이 폴리에테르 디올이며, 제2 중합체 디올이 폴리에스테르 디올인, 폴리우레탄 탄성사의 제조 방법.

청구항 17

제1 중합체 디올, 저분자량 디올 및 제1 디이소시아네이트를 반응시켜 수득한 수산기 말단 예비중합체를 제2 중합체 디올 및 제2 디이소시아네이트를 반응시켜 수득한 이소시아네이트 말단 예비중합체와 연속적으로 반응시킴에 의해 수득한 유동 상태의 폴리우레탄 중합체를 연속적으로 노즐에서 압출하는 단계를 특징으로 하는, 분자량 600 이상의 제1 중합체 디올, 이러한 제1 중합체 디올과 동일하거나 상이할 수 있는 분자량 600 이상의 제2 중합체 디올, 분자량 500 이하의 저분자량 디올, 제1 디이소시아네이트 및 이러한 제1 디이소시아네이트와 동일하거나 상이할 수 있는 제2 디이소시아네이트를 주원료로 하고, 원료 중에서의 제1 디이소시아네이트 및 제2 디이소시아네이트의 합계량이, 제1 중합체 디올, 제2 중합체 디올 및 저분자량 디올의 합계 물량에 대하여 0.95 내지 1.25배의 물량인 폴리우레탄 탄성체의 제조 방법.

청구항 18

제17항에 있어서, 수산기 말단 예비중합체가 제1 중합체 디올 및 제2 중합체 디올의 총 양에 대하여 60 몰% 내지 10 몰%양의 제1 중합체 디올, 이 제1 중합체 디올에 대하여 1.3 내지 2.5배 물량의 제1 디이소시아네이트 및 이 제1 중합체 디올에 대하여 2배 이상 물량의 저분자량 디올을 반응시킴에 의해 수득되고, 이소시아네이트 말단 예비중합체가 제1 중합체 디올 및 제2 중합체 디올의 총 양에 대하여 90 몰% 내지 40 몰%양의 제2 중합체 디올 및 이 제2 중합체 디올에 대하여 2배 이상 물량의 제2 디이소시아네이트를 반응시킴에 의해 수득되는, 폴리우레탄 탄성체의 제조 방법.

청구항 19

제17항 또는 제18항에 있어서, 수산기 말단 예비중합체가 제1 중합체 디올과 제1 디이소시아네이트를 반응시켜 전구 울질을 수득한 후, 이 전구 울질과 저분자량 디올을 반응시킴에 의해 수득되는, 폴리우레탄 탄성체의 제조 방법.

청구항 20

제17항 내지 제19항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 중합체 디올 및 제2 중합체 디올이 각각 폴리에테르 디올 및 폴리에스테르 디올로 이루어지는 군으로부터 선택되는, 폴리우레탄 탄성체의 제조 방법.

청구항 21

제20항에 있어서, 제1 중합체 디올이 폴리에테르 디올이며, 제2 중합체 디올이 폴리에스테르 디올인, 폴리우레탄 탄성체의 제조 방법.